

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, А. И. Авраменко,
Е. В. Эльде, Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ

1-ИЗОПРОПИЛИНДЕН-3А,4,7,7А-ТЕТРАГИДРОИНДЕНА И БЕНЗИЛИНДЕНА МЕТОДОМ АМ1

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод АМ1, 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроинден, бензилинден, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена и бензилиндена методом АМ1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила. Установлено, что молекулы 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена и бензилиндена относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method AM1, 1-isopropylinden-3a,4,7,7a-tetrahydroindene, benzyindene, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of 1-isopropylinden-3a,4,7,7a-tetrahydroindene and benzyindene by AM1 method with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of 1-isopropylinden-3a,4,7,7a-tetrahydroindene and benzyindene are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids.

Введение

В 1970 г. Ческа и сотрудники синтезировали мономер 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроинден и исследовали его полимеризацию [1-3]. А бензилинден полимеризовали ещё раньше в 1928 году, в присутствии $SbCl_5$ в хлороформе при комнатной температуре [2-3]. Несмотря на это, механизмы элементарных актов полимеризации этих мономеров на электронном уровне не изучены. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена и бензилиндена методом АМ1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS[4], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы как первого шага в изучении механизма полимеризации на электронном уровне. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена и бензилиндена получены методом АМ1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Применяя формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{max}^{H+}$ [6] ($q_{max}^{H+} = +0,14$ и $+0,06$ - максимальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-2), находим значения кислотной силы равные $pK_a = 26$ и 33 .

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена и бензилиндена методом АМ1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих

соединений. Теоретически оценены их кислотные силы $pK_a = 26$ (это совпадает с известными данными [7]) и 33 , соответственно для изучаемых мономеров.

Установлено, что 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроинден и бензилинден относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

Таблица 1- Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.49	C(3)-C(2)-C(1)	124
C(3)-C(2)	1.34	C(4)-C(3)-C(2)	124
C(4)-C(3)	1.49	C(5)-C(1)-C(2)	108
C(5)-C(1)	1.51	C(6)-C(4)-C(3)	109
C(6)-C(4)	1.51	C(7)-C(5)-C(1)	122
C(7)-C(5)	1.50	C(8)-C(6)-C(4)	123
C(8)-C(6)	1.51	C(9)-C(7)-C(5)	110
C(9)-C(7)	1.35	C(10)-C(8)-C(6)	128
C(10)-C(8)	1.34	C(11)-C(10)-C(8)	122
C(11)-C(10)	1.48	C(12)-C(10)-C(8)	123
C(12)-C(10)	1.48	C(1)-C(2)-H(13)	115
H(13)-C(2)	1.10	C(2)-C(1)-H(14)	110
H(14)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(15)	110
H(15)-C(1)	1.12	C(2)-C(3)-H(16)	121
H(16)-C(3)	1.10	C(3)-C(4)-H(17)	110
H(17)-C(4)	1.12	C(3)-C(4)-H(18)	109
H(18)-C(4)	1.12	C(1)-C(5)-H(19)	108
H(19)-C(5)	1.13	C(4)-C(6)-H(20)	107
H(20)-C(6)	1.13	C(5)-C(7)-H(21)	122
H(21)-C(7)	1.09	C(7)-C(9)-H(22)	127
H(22)-C(9)	1.09	C(10)-C(11)-H(23)	111
H(23)-C(11)	1.12	C(10)-C(11)-H(24)	111
H(24)-C(11)	1.12	C(10)-C(11)-H(25)	110
H(25)-C(11)	1.12	C(10)-C(12)-H(26)	112
H(26)-C(12)	1.12	C(10)-C(12)-H(27)	110
H(27)-C(12)	1.12	C(10)-C(12)-H(28)	110
H(28)-C(12)	1.12		

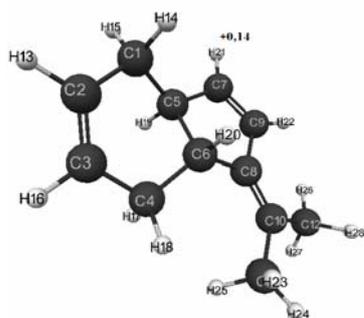


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена ($E_0 = -169387$ кДж/моль, $E_{эл} = -1022416$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы бензилиндена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.39	C(3)-C(2)-C(1)	121
C(3)-C(2)	1.39	C(4)-C(1)-C(2)	121
C(3)-C(6)	1.39	C(6)-C(3)-C(2)	118
C(4)-C(1)	1.40	C(6)-C(5)-C(7)	107
C(5)-C(4)	1.38	C(7)-C(9)-C(8)	109
C(6)-C(5)	1.46	C(8)-C(27)-C(10)	108
C(8)-C(6)	1.44	C(13)-C(11)-C(10)	109
C(6)-C(3)	1.39	C(14)-C(12)-C(10)	113
C(11)-C(10)	1.52	C(15)-C(13)-C(11)	120
C(12)-C(10)	1.52	H(18)-C(3)-C(2)	120
C(13)-C(11)	1.47	H(17)-C(2)-C(1)	119
C(14)-C(12)	1.45	H(19)-C(4)-C(1)	120
C(15)-C(14)	1.39	H(20)-C(7)-C(5)	123
C(15)-C(13)	1.37	H(21)-C(9)-C(7)	127
C(10)-C(30)	1.53	H(22)-C(11)-C(10)	119
H(16)-C(1)	1.09	H(23)-C(12)-C(10)	119
H(17)-C(2)	1.09	H(24)-C(13)-C(10)	119
H(18)-C(3)	1.09	H(25)-C(14)-C(12)	119
H(19)-C(4)	1.09	H(26)-C(15)-C(14)	120
H(20)-C(7)	1.08	H(28)-C(27)-C(10)	114
H(21)-C(9)	1.08	H(28)-C(27)-C(8)	119
H(22)-C(12)	1.10		
H(23)-C(11)	1.12		
H(24)-C(13)	1.09		
H(25)-C(14)	1.10		
H(26)-C(15)	1.09		
H(28)-C(27)	1.06		

Таблица 3 - Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{max}^{H^+}$) и универсальный показатель кислотности (pKa) молекул

Мономер	$-E_0$ (кДж/моль)	$-E_{эл}$ (кДж/моль)	$q_{max}^{H^+}$	pKa
1-изопропилинден 3а,4,7,7а-тетрагидроинден	-169387	-1022416	+0,14	26
бензилинден	-139474	-709881	+0,06	33

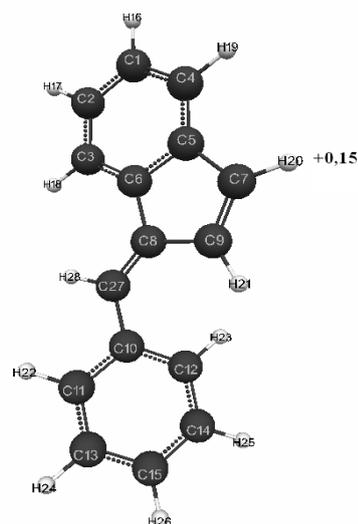


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы бензилинден ($E_0 = -139474$ кДж/моль, $E_{эл} = -709881$ кДж/моль)

Литература

1. Cesca S., Roggero A. Palladino N., DeChirico A., Makromol. Chem., 136, 23 (1970).
2. Whitby G.S., Katz M., J. Am. Chem. Soc., 50, 1160 (1928).
3. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.-431 с.
4. M.W.Schmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Enseh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, andanothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
5. B.M. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
6. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Фомичев В. Т., Заиков Г. Е., Мухамедзянова Э. Р. / О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод АМ1. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №10, с. 15-19
7. Р. Белл / Протон в химии. – М., изд. «Мир», 1977 г., с 381.

